26268 DUP.

IGM85-189-175
CNRC 26268

# Analyse thermique d'un PET après différents traitements isothermiques. Une étude par DSC.

par

**Jaime Lara et Jean-Jacques Hechler**

Institut de génie des matériaux
Conseil national de recherches Canada

octobre 1984

c.c. G.L. Bata
J.J. Hechler
L. Pillon
L.A. Utracki

## I. INTRODUCTION

Dans la caractérisation de la cristallinité des polymères, différentes techniques sont utilisées dont celle de la calorimétrie différentielle programmée CDP (DSC) (1-6), les caractérisations morphologiques par microscopie électronique (1, 5, 6), rayons X (à petit angle et à grand angle) (5, 6, 8), la détermination des volumes spécifiques, etc. (1, 2, 7). Parmi ces techniques, le CDP présente l'avantage de fournir des informations qualitatives et quantitatives sur les transformations structurales qui se produisent lors d'un balayage en température.

La plupart des études calorimétriques de l'influence des conditions de cristallisation et de recuit sur les microstructures du PET ont trait aux phénomènes de fusion (2, 4, 6). On trouve aussi de nombreuses études qui démontrent l'existence d'une corrélation entre l'enthalpie de fusion ($\Delta H_{fus}$) et les volumes spécifiques du PET (4). Néanmoins, une revue de la littérature nous a permis de constater l'existence d'une grande dispersion entre les différentes valeurs de $\Delta H_{fus}$ rapportées (fig. 1). Cette dispersion peut avoir différentes origines:

1) L'histoire thermique. Les traitements thermiques subis par les échantillons de PET précédant les essais influencent fortement leur comportement ultérieur. En effet, les microstructures générées pendant les différents traitements peuvent être très variées. Par exemple, certaines études ont montré que des échantillons de PET cristallisés isothermiquement et recuits par la suite à une température différente de la température de cristallisation subissent des transformations structurales qui se manifestent par la variation du point de fusion, du $\Delta H_{fus}$, ainsi que de leur morphologie (5, 6).

2) Conditions expérimentales. Les conditions expérimentales utilisées pour déterminer les $\Delta H_{fus}$ par CDP peuvent aussi être la cause des variations de ces valeurs. Dans le cas du PET, les microstructures générées pendant le traitement thermique se modifient rapidement pendant le balayage en température. Ceci provoque inévitablement des transformations

structurales pendant les essais et les résultats obtenus ne correspondent plus à l'état dans lequel se trouvait l'échantillon avant l'essai par CDP (5, 6). Ainsi, les résultats obtenus ne seront reproductibles que pour un type de PET donné, possédant une histoire thermique bien déterminée et étudiée dans des conditions expérimentale bien précises (atmosphère, vitesse de chauffage, etc).

C'est dans de telles conditions que, dans ce rapport, nous faisons état d'une étude préliminaire sur les propriétés d'un PET traité isothermiquement à des températures variant entre 110 et 240°C.

FIG 1

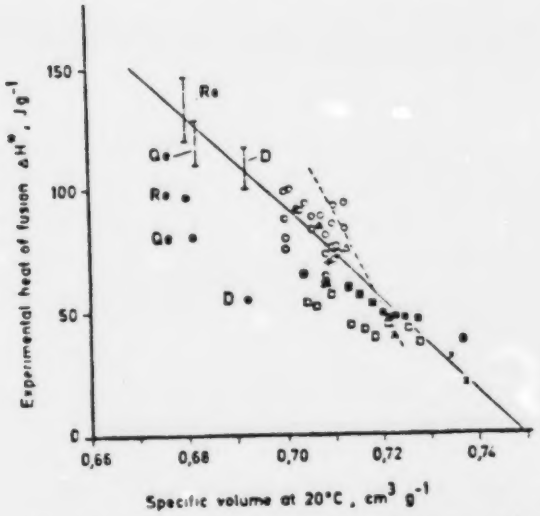



Fig. 5. Experimental heat of fusion $\Delta H^*$ versus specific volume for PETP. Literature data. C● Ref. (1), Δ Ref. (6), + Ref (7), ■ Ref. (8), × Ref (9), - - - Ref. (10), □ Ref. (11), I Reexamination of samples D, Qe and Re. The full line corresponds to fig. 2 (equation [1])

REF. 2

## II. PARTIE EXPERIMENTALE

Le PET a été fourni par Eastman Kodak (nom commercial Kodapak 7352). La résine a été utilisée telle quelle, sans additif. La caractérisation de cette résine, poids moléculaire et viscosité, a été faite ailleurs (9).

Traitement isothermique. Le traitement thermique du PET a été réalisé dans la cellule d'un calorimètre, modèle DSC-111 de Setaram avec circulation d'azote. Des échantillons d'un poids approximatif de 30 mg ont été placés dans une capsule de Pt et ont été fondus dans le calorimètre à une vitesse de chauffage de 10°C/min jusqu'à 280°C. Ensuite, l'échantillon a été refroidi rapidement (-25°C/min) jusqu'à la température choisie et maintenu pendant au moins 22 hrs. A l'aide d'un programme d'acquisition de données en mode isotherme, nous avons constaté qu'après cette durée l'échantillon n'évoluait plus thermiquement. Toujours dans le calorimètre, l'échantillon traité a ensuite été refroidi rapidement à 25°C. Les courbes de fusion ont été déterminées entre 50 et 300°C à une vitesse de chauffage de 5°C/min. En utilisant l'enthalpie de fusion de l'Indium comme étalon, nous avons trouvé que l'erreur sur la valeur de $\Delta H_{fus}$ est $< 1\%$.

Note: On a préféré utiliser le terme "traitement isothermique" car celui-ci peut être un recuit ou une cristallisation isothermique selon les conditions du traitement.

## III. RESULTATS ET DISCUSSION

Dans la figure 2, nous représentons comment nous avons déterminé les valeurs de $T^{i}_{m}$, $T^{f}_{m}$ et $T^{max}_{m}$ qui représentent respectivement la température du début de fusion, de la fin de fusion et du maximum du pic de fusion, à partir des thermogrammes.

Les valeurs de $\Delta H_{fus}$ ont été calculées à l'aide d'un programme d'intégration sur un HP-85. Deux méthodes ont été utilisées:

a) l'intégration du pic principal de fusion.

b) L'intégration de la courbe totale entre 100 et 290°C.

Dans la deuxième méthode, le $\Delta H_{fus}$ obtenu contient toutes les transformations qui ont lieu pendant le chauffage.

Le tableau I représente un résumé des résultats obtenus pour les différents traitements isothermiques. Dans l'annexe, on présente les courbes de fusion correspondant aux essais rapportés.

### A. ANALYSE QUALITATIVE DES THERMOGRAMMES

La figure A-1 représente le thermogramme d'un échantillon de PET qui n'a pas subi de traitement isothermique. On observe 2 pics, le premier étant un pic exothermique qui correspond à la cristallisation d'une partie amorphe du PET pendant le balayage en température, et le deuxième pic (pic II) correspond à la fusion de ces cristaux et de ceux formés pendant le refroidissement.

Les figures A-2 à A-5 représentent les thermogrammes des échantillons traités entre 110 et 190°C. Deux pics endothermiques apparaissent dans le thermogramme. Le premier pic (pic I) correspond, selon différents auteurs, à la fusion partielle des cristallites générés et stables uniquement à la température du traitement isothermique (structure ou état métastable) suivi d'une rapide recristallisation vers des structures plus stables qui fondent à des températures plus élevées. En terme d'analyse thermique, ceci se

traduit par des effets opposés de fusion (endothermique) et recristallisation (exothermique) simultanées dont la résultante serait représentée par un déplacement de la ligne de base vers une légère valeur endothermique (ex. 150°C, fig. A-3). Le deuxième pic (pic II) correspond, comme nous l'avons déjà mentionné, aux cristaux développés pendant le refroidissement de l'échantillon, avant le traitement isothermique, et pendant le balayage en température.

Dans le cas du PET traité à 200°C (fig. A-6), on observe un seul pic avec un épaulement, ce qui correspond probablement à une superposition des pics I et II. Dans le cas des PET traités à 210, 220 et 230°C, on observe un seul pic bien défini. Ce pic correspond probablement à la fusion d'un type des cristaux homogènes développés pendant le traitement isotherme (soit pic I) et devient plus étroit en passant de 210 à 230°C. Ceci impliquerait la disparition du pic II.

Dans le cas du PET traité thermiquement à 240°C, on observe sur le thermogramme la cristallisation d'une partie amorphe entre 130 et 150°C (pic exothermique). A des températures plus élevées, on observe deux pics de fusion. Le premier correspond à la fusion des cristaux développés pendant la balayage en température (probablement de même nature que ceux correspondant au pic II) et le deuxième pic, à la fusion des cristaux développés pendant le traitement isothermique (pic I).

## B. ANALYSE QUANTITATIVE

### 1. Températures de fusion

Dans la figure 3, on représente les valeurs de $T_m$, $T_m^{max}$ et $T_m^f$, en fonction de la température de traitement isotherme, $T_c$. On remarque que ces valeurs restent pratiquement constante pour les échantillons traités entre 110 et 190°C. Dans la même figure, on a représenté les valeurs du maximum du pic I ($T_c^{max}$) correspondant à la fusion des cristallites formés à la température $T_c$. Celles-ci augmentent linéairement jusqu'à 180°C, mais à 190°C la valeur de $T_c^{max}$ augmente pour aller rejoindre celles de $T_m^{max}$ à 200°C.

Pour les échantillons traités entre 190°C et 210°C, on observe une légère diminution des valeurs de $T_m$, $T_m^{max}$ et $T_m^f$. Ceci est probablement dû à la superposition des pics I et II.

A des températures plus élevées, le comportement change totalement. A partir de 210°C, toutes les valeurs de $T_m$, $T_m^{max}$ et $T_m^f$ augmentent linéairement vers une valeur unique (déjà rapportée dans la littérature) de 290°C, $T_m$, qui serait le point de fusion d'un cristal de PET parfait.

## 2. Chaleurs de fusion ($\Delta H_{fus}$)

La valeur des chaleurs de fusion, $\Delta H_{fus}$, obtenue par l'intégration du Pic II (tableau I) demeure pratiquement constante pour les échantillons traités entre 110 et 190°C. Entre 200 et 230°C, les valeurs de $\Delta H_{fus}$ augmentent, ce qui démontre que la cristallinité du PET augmente.

Lorsqu'on intègre la courbe de fusion entre 110 et 290°C (méthode II), la valeur de $\Delta H_{fus}$ obtenue pour les échantillons traités entre 110 et 190°C est plus élevée de 1.2-1.4 cal/g. Ceci peut être interprété par le fait que l'échantillon subit des transformations pendant le balayage en température. Par contre, dans le cas des échantillons cristallisés entre 210 et 230°C, les valeurs de $\Delta H_{fus}$ demeurent les mêmes indépendamment de la manière dont l'intégration est faite (méthode I ou II). Ceci montre qu'il n'existe pas, dans ce cas, des transformations de structure pendant le balayage en température et que les structures développées pendant le traitement isothermique sont stables.

Dans le cas du PET cristallisé à 240°C, un cristal bien défini est formé qui coexiste avec une partie importante du PET à l'état amorphe. Cette fraction amorphe, comme on l'a déja mentionné, cristallisera partiellement pendant le balayage en température. Les 3 valeurs $T_m$, $T_m^{max}$, $T_m^f$ de la fraction cristalline, suivent la même tendance que celles des cristaux développés entre 210 et 230°C, mais la valeur de $\Delta H_{fus}$ diminue ce qui montre une proportion croissante du PET amorphe.

La figure 4 résume graphiquement cette discussion.

## IV. CONCLUSION

A. Un échantillon de PET fondu à 280°C traité isothermiquement à $T_c$ pendant 22 hrs et refroidi à 25°C, présente les structures suivantes:

1. $T_c$ compris entre 110 et 190°C

Deux types de cristaux sont présents dans l'échantillon.

a) Ceux développés pendant le refroidissement de l'échantillon (pic II) dont la nature ne change pas en fonction de la température du traitement isotherme.

b) Ceux développés pendant le traitement isotherme qui sont de nature variable en fonction de la température du traitement isothermique (pic I).

Pour des températures croissantes, la proportion de cristaux correspondant au pic I, augmente au détriment de celle des cristaux correspondant au pic II (ex. $T_c$ = 190°C). Cela s'explique par le refroidissement moins important à partir de 280°C pour atteindre $T_c$, qui défavorise la cristallisation pendant le refroidissement.

2. $T_c$ compris entre 200 et 230°C

Un seul type de cristaux est présent, leur nature et leur température de fusion variant selon la température du traitement isothermique.

B. Cristallinité

1. Pour les échantillons du PET de $T_c$ tel que 110° $T_c$ 190°C, les $\Delta H_{fus}$ et $T_m$ restent pratiquement constants. $T_c$ n'influençant que très peu la cristallinité, il est normal que la cristallinité totale reste presque constante puisqu à part le maintien à $T_c$, l'histoire thermique de tous les échantillons est la même.

2. $190 < T_c < 230°C$. Contrairement au cas précédent, les cristaux formés au refroidissement entre 280°C et $T_c$ disparaissent presque complètement et ce sont les cristaux formés à $T_c$ qui imposent la valeur de la cristallinité totale. Celle-ci est donc ici différente du cas précédent et il est normal qu'elle change en fonction de $T_c$.

C. Compte tenu du fait que le type des cristaux développés dans les échantillons de PET pendant le traitement isothermique est différent selon la température, celui-ci va avoir une influence sur le comportement mécanique de ces échantillons: peu d'influence entre 110 et 190°C et forte influence entre 200-240°C.

D. Il est primordial d'avoir une même histoire thermique si l'on veut obtenir des résultats reproductibles pour tout essai effectué sur un échantillon de PET.

## BIBLIOGRAPHIE


1. Rabek, Jan F., "Experimental Methods in Polymer Chemistry", New York: Wiley, 1980.
2. Illers, K.H., Colloid & Polymer Sci., 258, 8 (1980).
3. Ali, M.S. and Sheldon, R.P., J. Appl. Polym. Sci., 14, 2619 (1970).
4. Mehta, A., Gaur, V. and Wunderlich, B., J. Polym. Sci: Polym. Phys. Ed., 16, 289 (1978).
5. Groeminckx, G., Reynaers, H., Berghmans, H. and Smets, G., J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed., 18, 1311 (1980).
6. Groeminckx, G. and Reynaers, H., J. Polym. Sci: Polym. Phys. Ed., 18, 1325 (1980).
7. Ihm, D.W. and Cuculo, J.A., J. Polym. Sci: Polym. Chem. Ed., 20, 1847 (1982).
8. Palys, L.H. and Phillips, P.J., J. Polym. Sci: Polym. Phys. Ed., 18, 829 (1980).
9. Pillon, L.Z. and Utracki, L.A., Polyblends-84, April 17, 1984.

TABLEAU I

| T (°C) | 110 | 150 | 180 | 190 | 200 | 210 | 220 | 230 | 240 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\Delta H_{fus}$ (cal/g) Pic I | 10.8 | 10.7 | | | 12.95 | 14.13 | 14.53 | 14.94 | 11.2 |
| $\Delta H_{fus}$ (cal/g) Total | 12.1 | 12.2 | 12.3 | 11.7 | 13.0 | 14.13 | 14.63 | 14.94 | 9.1 |
| $T_m^i$ | 237. | 237 | | 235 | 230 | 238 | 243 | 253 | 258 |
| $T_c^{max}$ | 133 | 171 | 200 | 228 | 242 | 248 | 250 | 258 | 263 |
| $T_m^{max}$ | 252.7 | 252.0 | 252.9 | 250 | | | | | 244 |
| $T_m^f$ | 259.8 | 258.7 | 259.0 | 256.0 | 255.0 | 255.0 | 257.2 | 263.2 | 268.2 |
| CRISTALLINITÉ * % | 43.0 | 43.3 | 43.6 | 41.6 | 46.3 | 50.3 | 52.1 | 53.2 | 32.3 |

* PET 100% CRISTALLIN $\Delta H_{fus}$ = 28.1 cal/g (5)

Fig. A-1

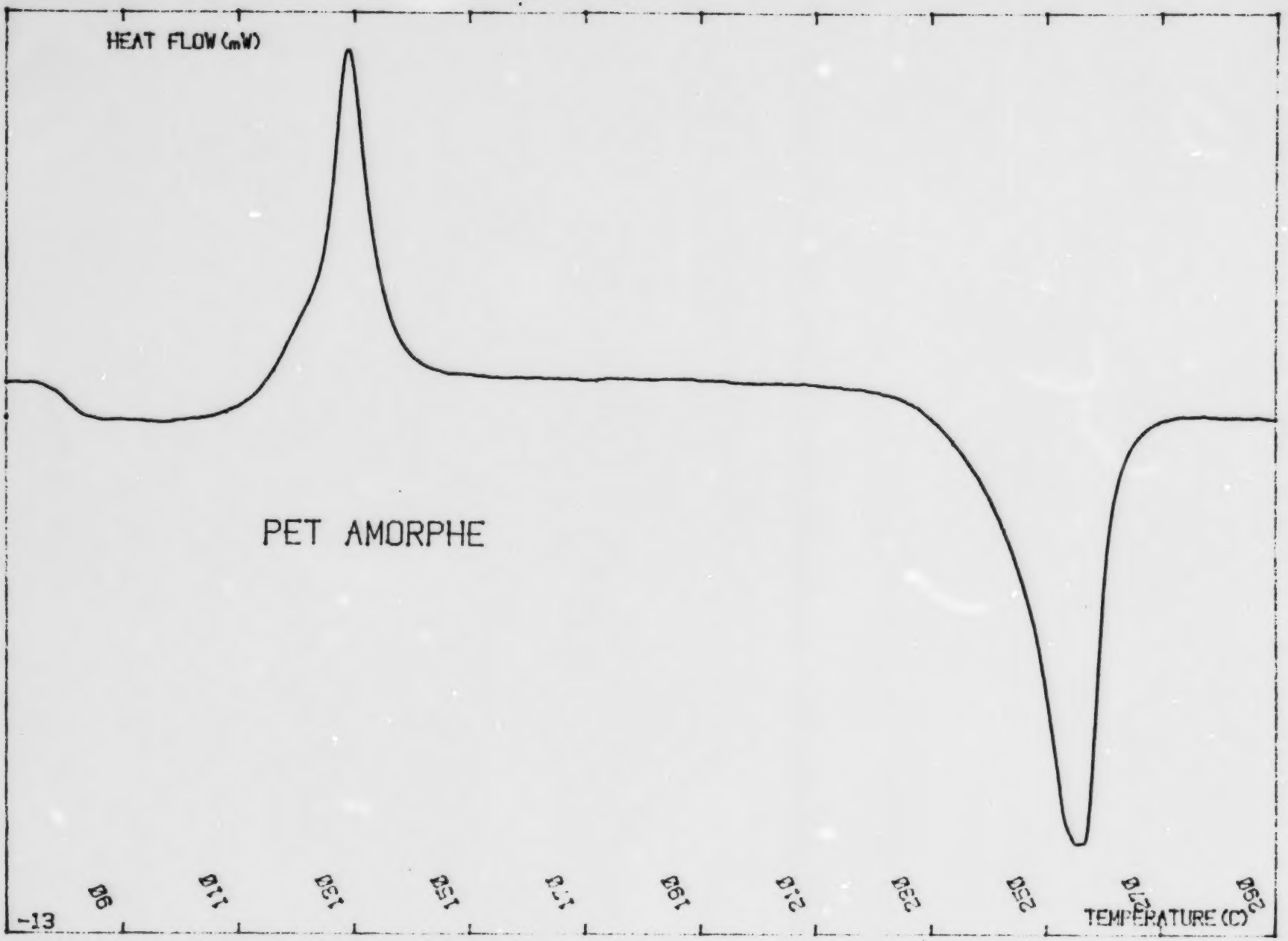

HEAT FLOW (mW)
PET AMORPHE
-13
90
110
130
150
170
190
210
230
250
270
290
TEMPERATURE (C)

Fig. A-2

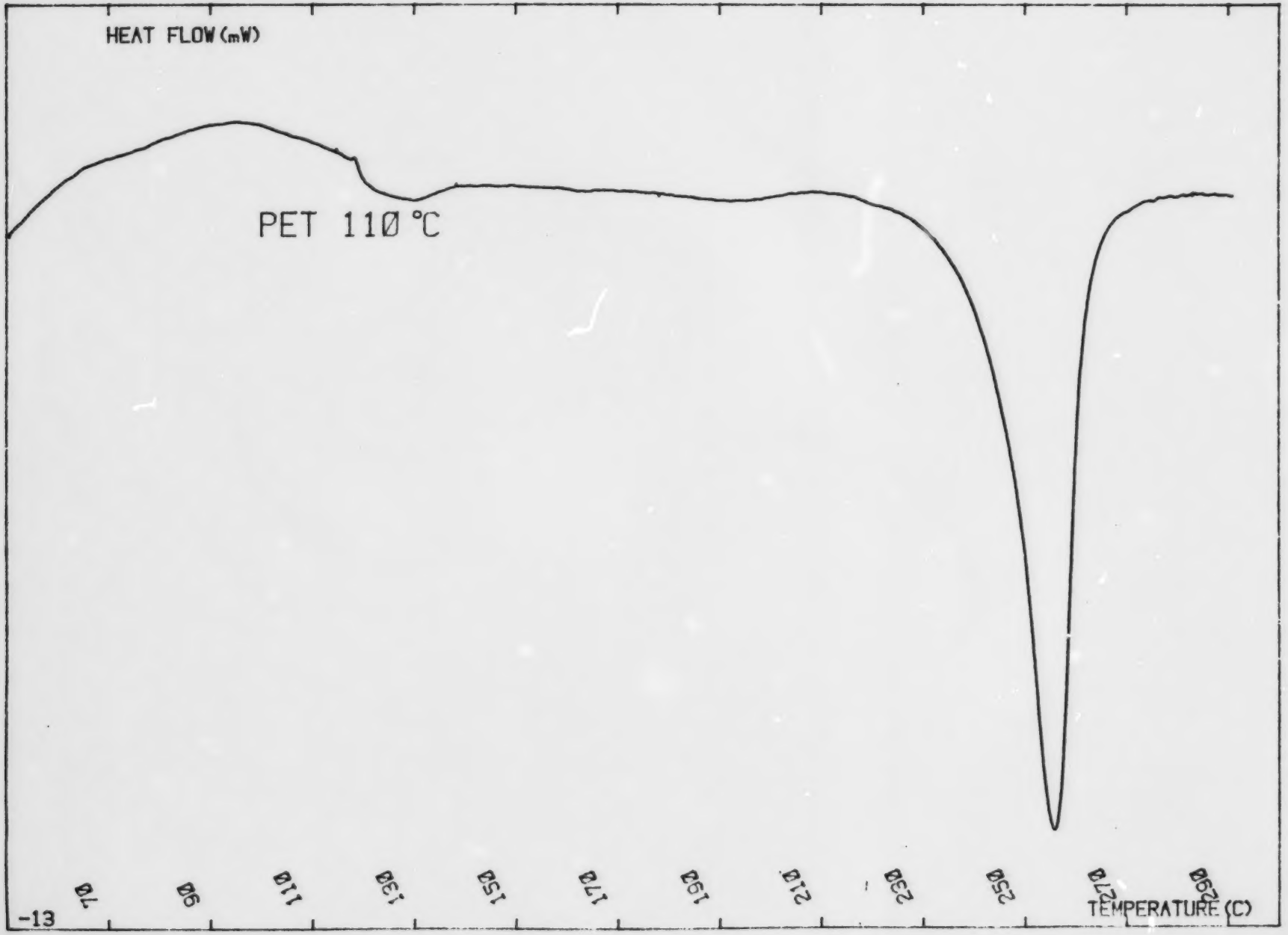
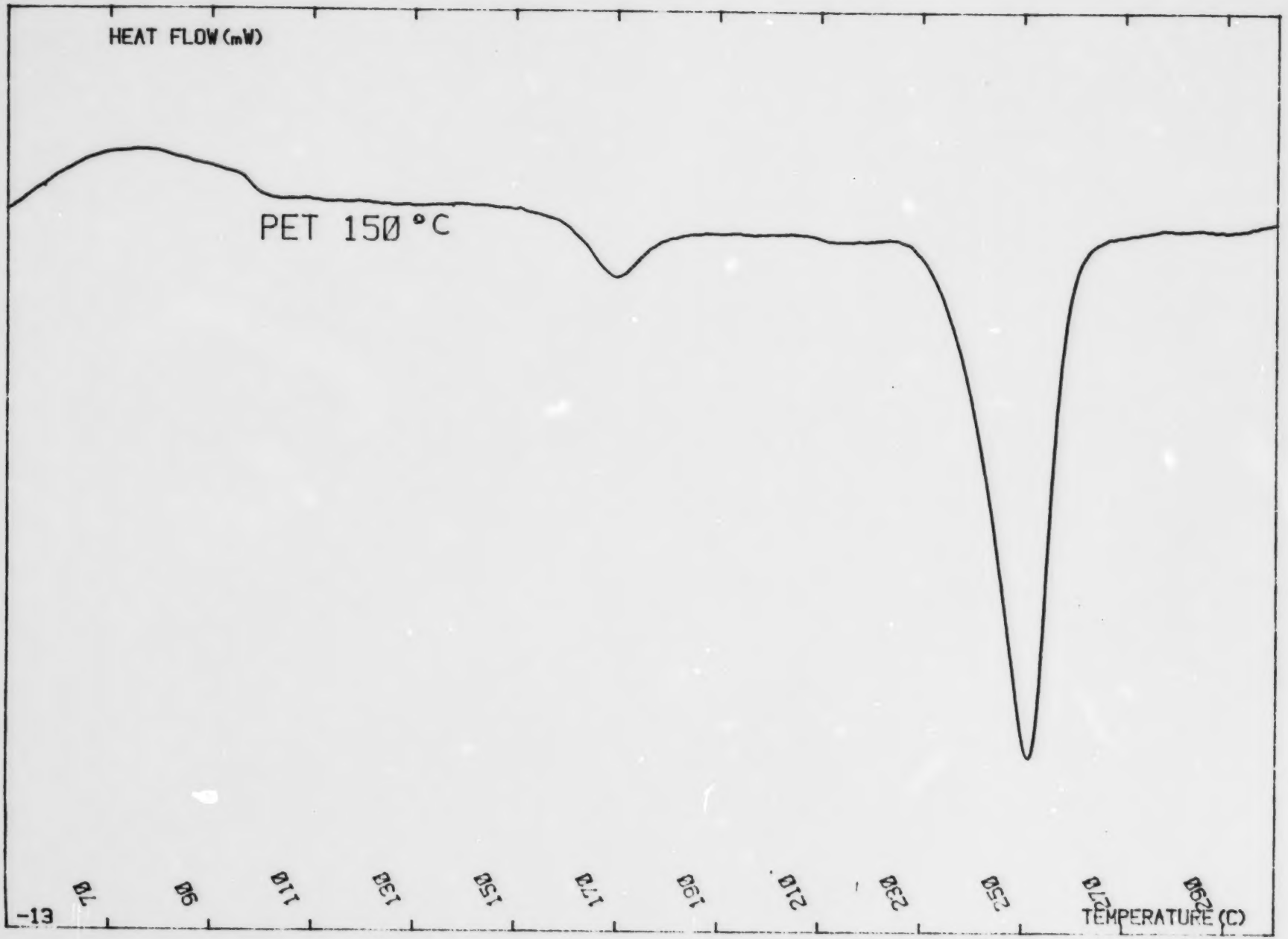

HEAT FLOW (mW)
PET 110 °C
-13
70
90
110
130
150
170
190
210
230
250
270
290
TEMPERATURE (C)

Fig. A-3



Fic. A-4

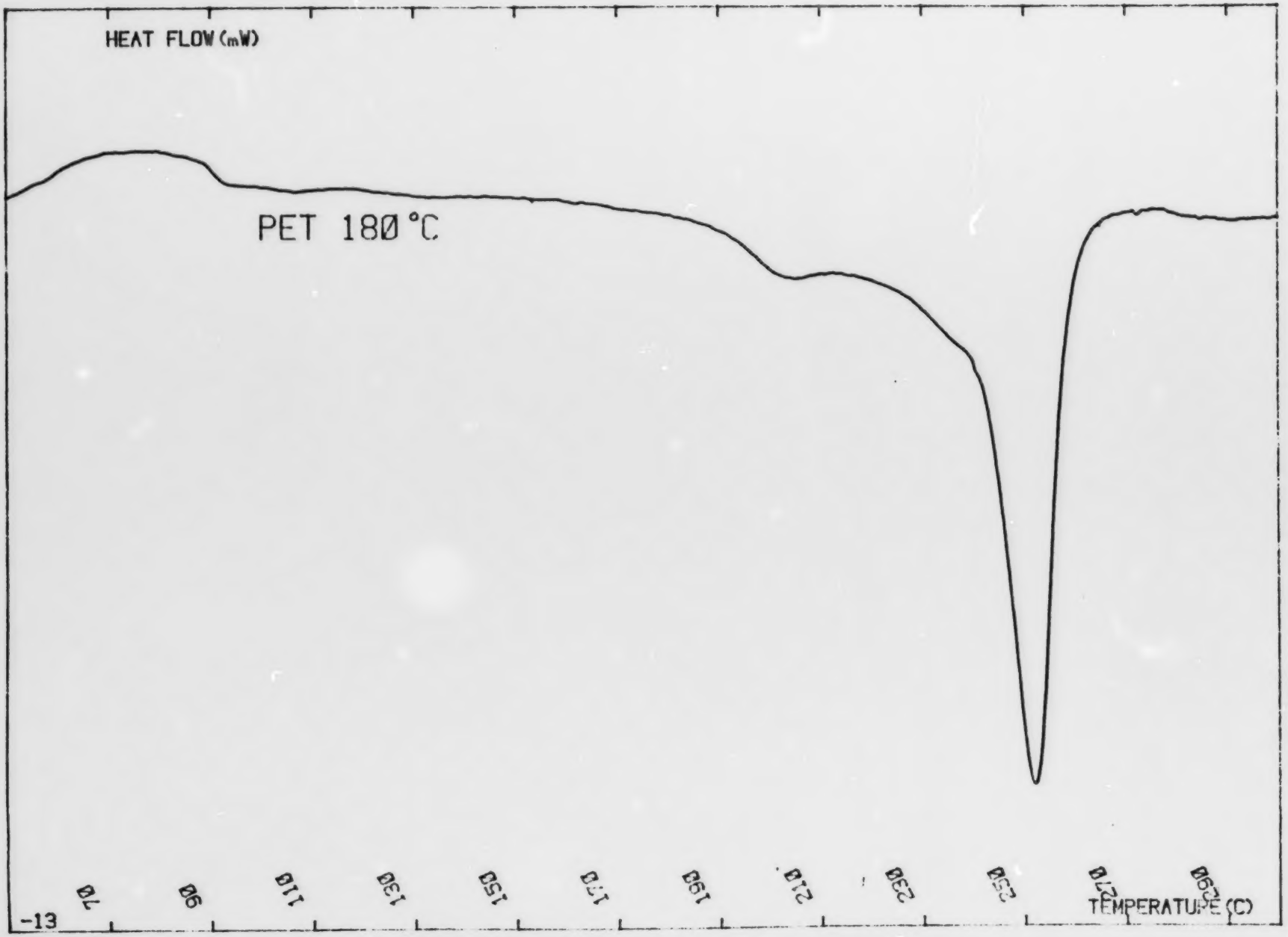

HEAT FLOW (mW)
PET 180 °C
-13
70
90
110
130
150
170
190
210
230
250
270
290
TEMPERATURE (C)

Fig. A-5

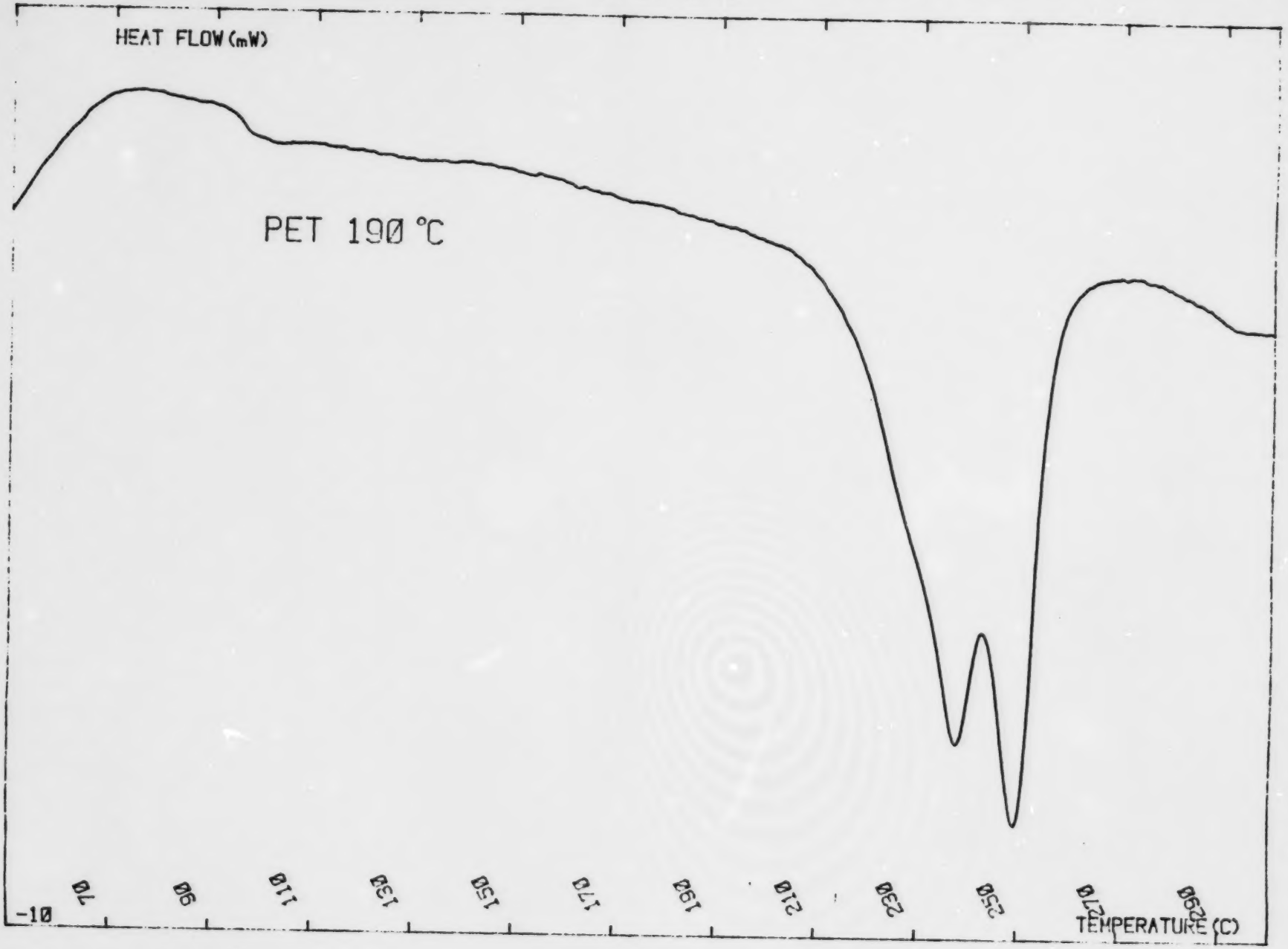

HEAT FLOW (mW)
PET 190 °C
-10
70
90
110
130
150
170
190
210
230
250
270
290
TEMPERATURE (C)

Fig. A-6

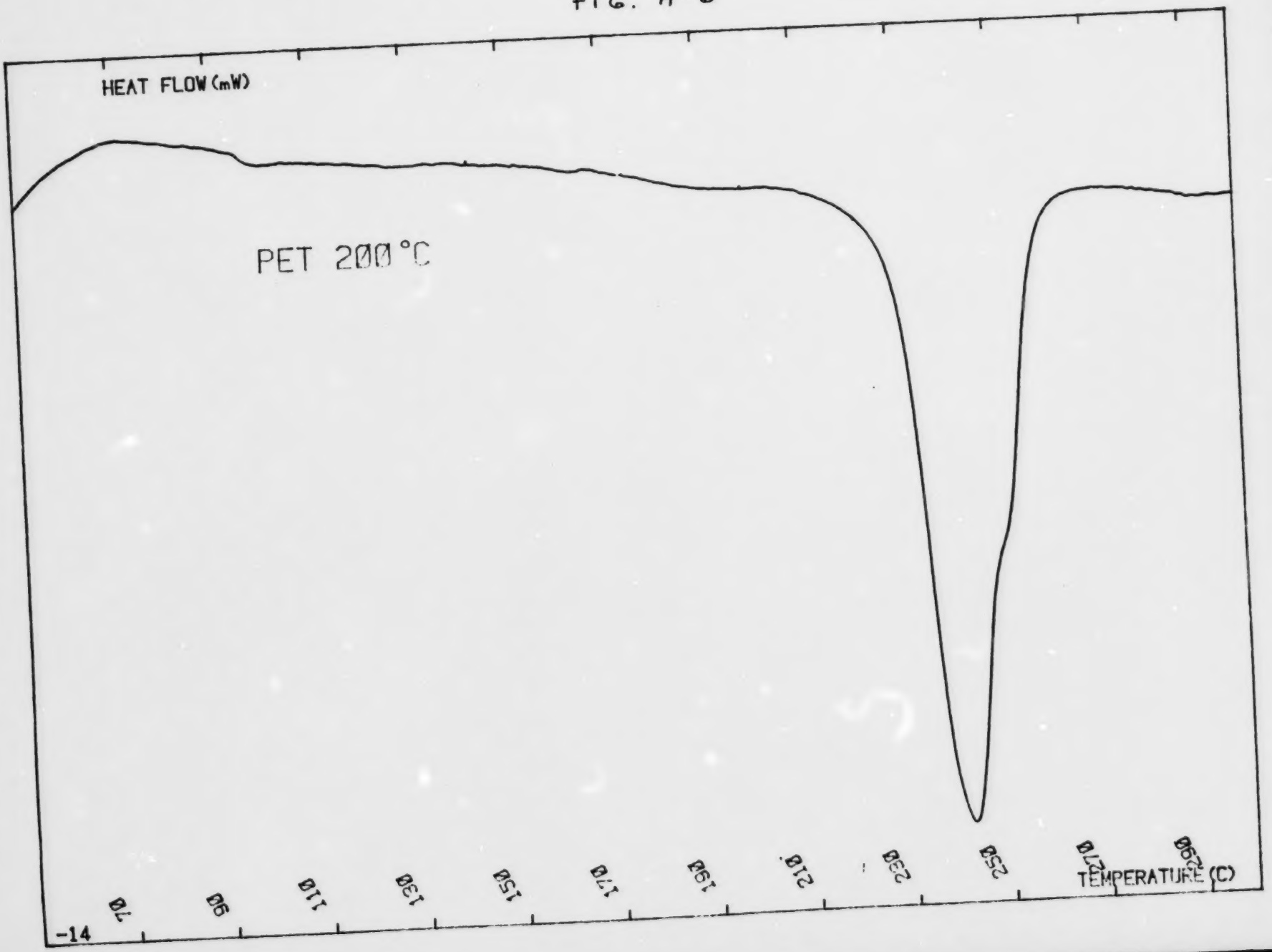

HEAT FLOW (mW)
PET 200 °C
-14
70
90
110
130
150
170
190
210
230
250
270
290
TEMPERATURE (C)

Fig. A-7

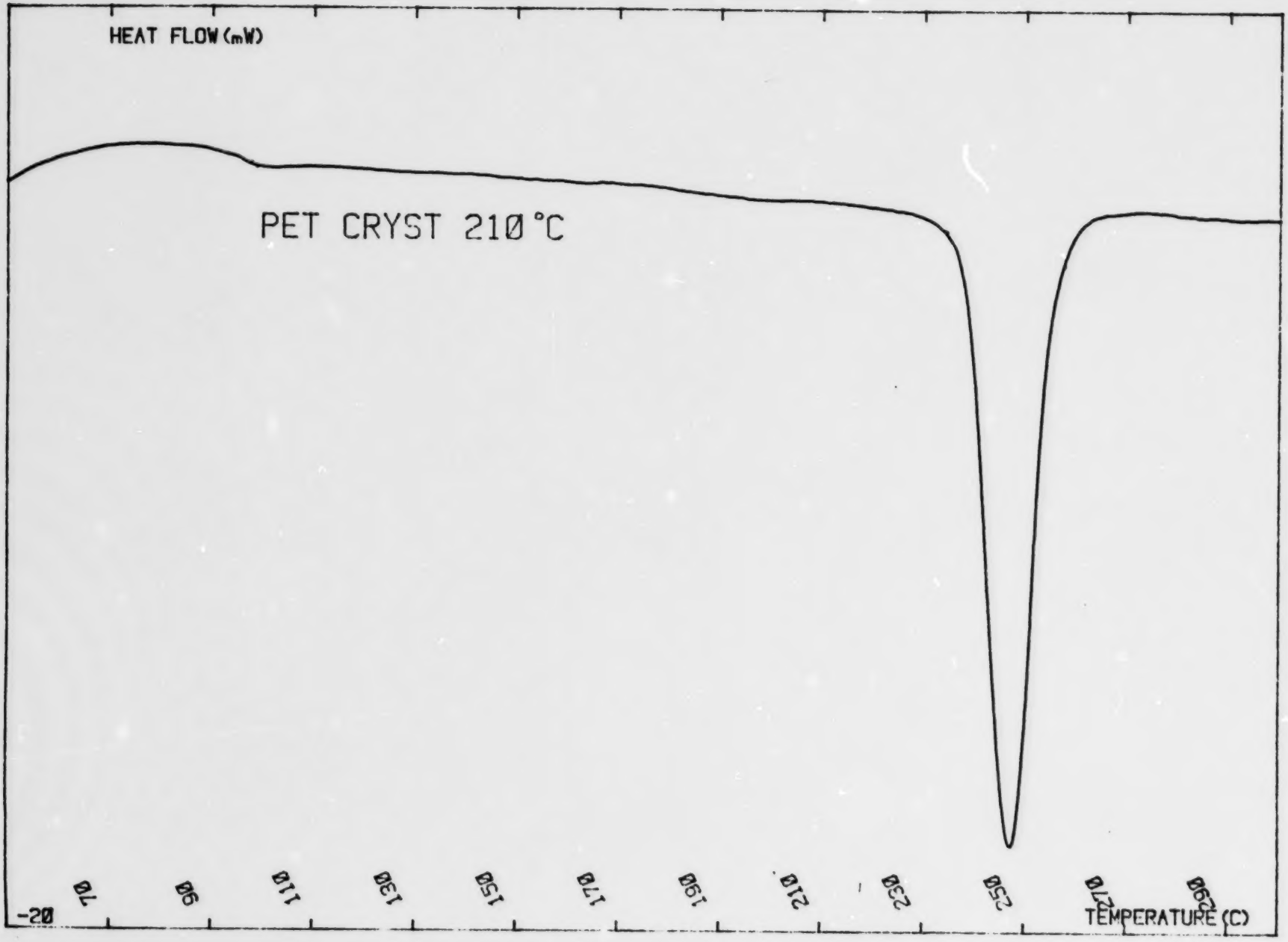

HEAT FLOW (mW)
PET CRYST 210 °C
-20
70
90
110
130
150
170
190
210
230
250
270
290
TEMPERATURE (C)

Fig. A-8

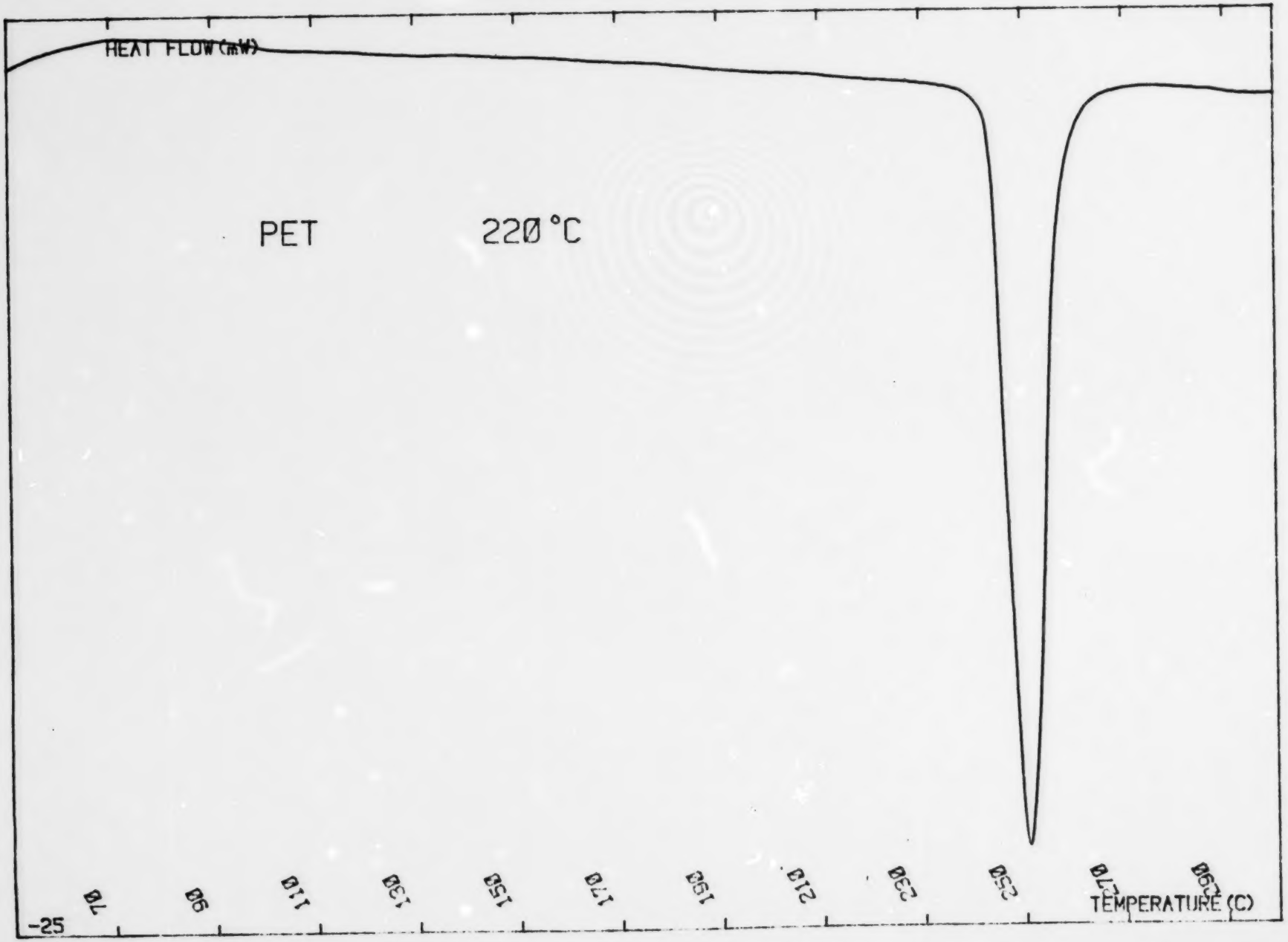


Fig. A-9

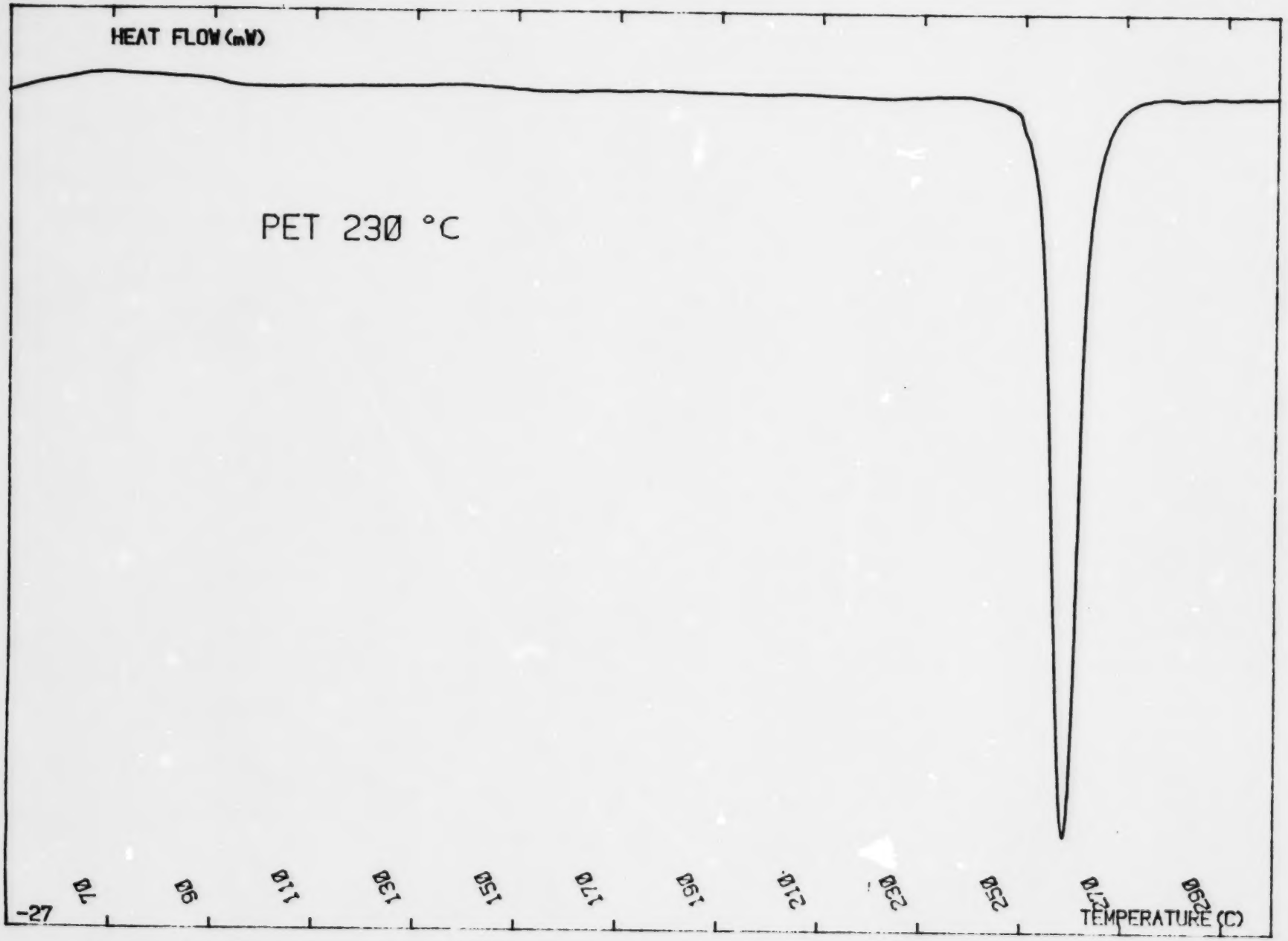

HEAT FLOW (mW)
PET 230 °C
-27
70
90
110
130
150
170
190
210
230
250
270
290
TEMPERATURE (C)

Fig. A-10

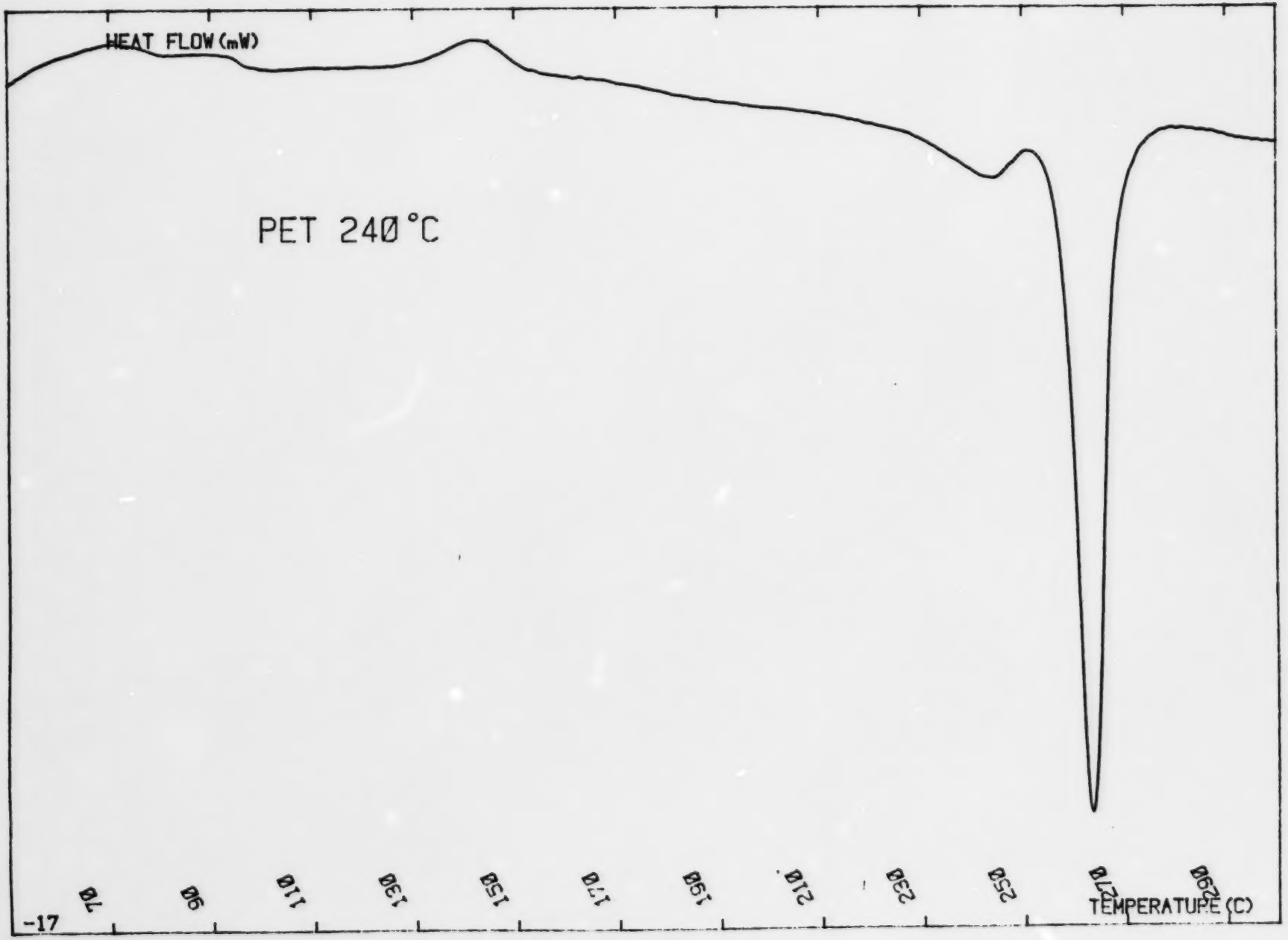

HEAT FLOW (mW)
PET 240 °C
-17
70
90
110
130
150
170
190
210
230
250
270
290
TEMPERATURE (C)

Fig. 2

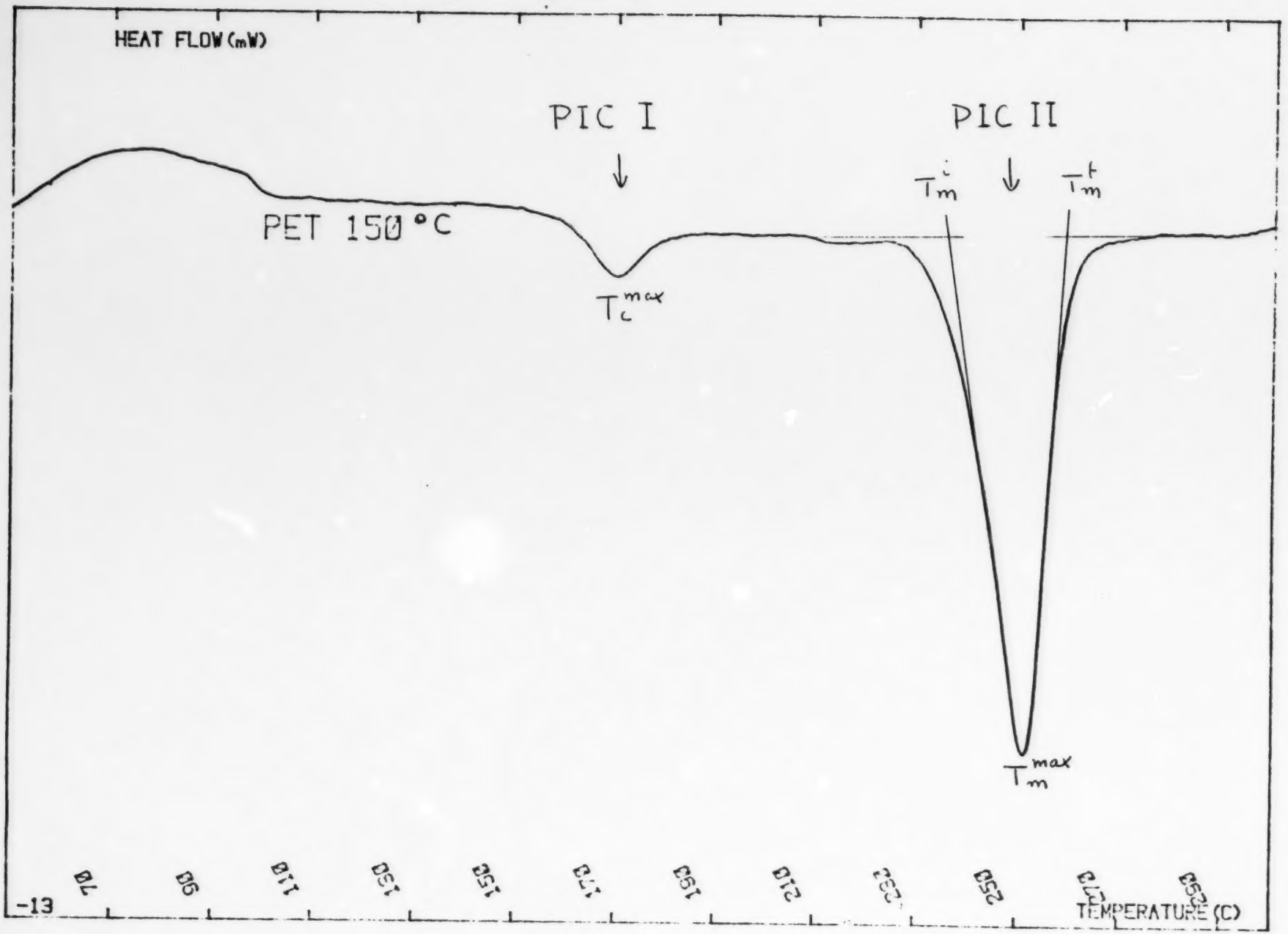

HEAT FLOW (mW)
PIC I
PIC II
PET 150 °C
$T_c^{max}$
$T_m^i$
$T_m^t$
$T_m^{max}$
-13
TEMPERATURE (C)

FIG. 3

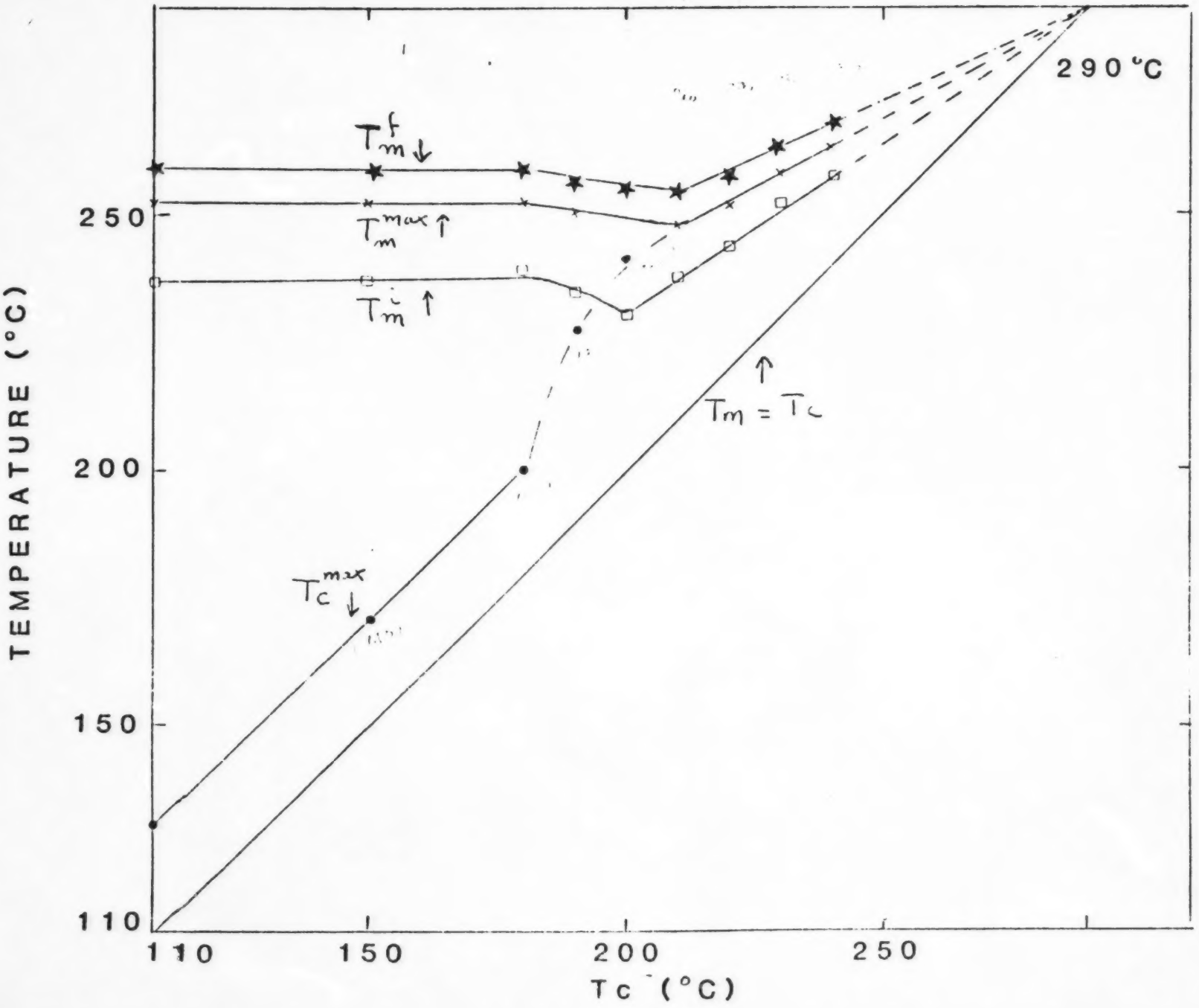
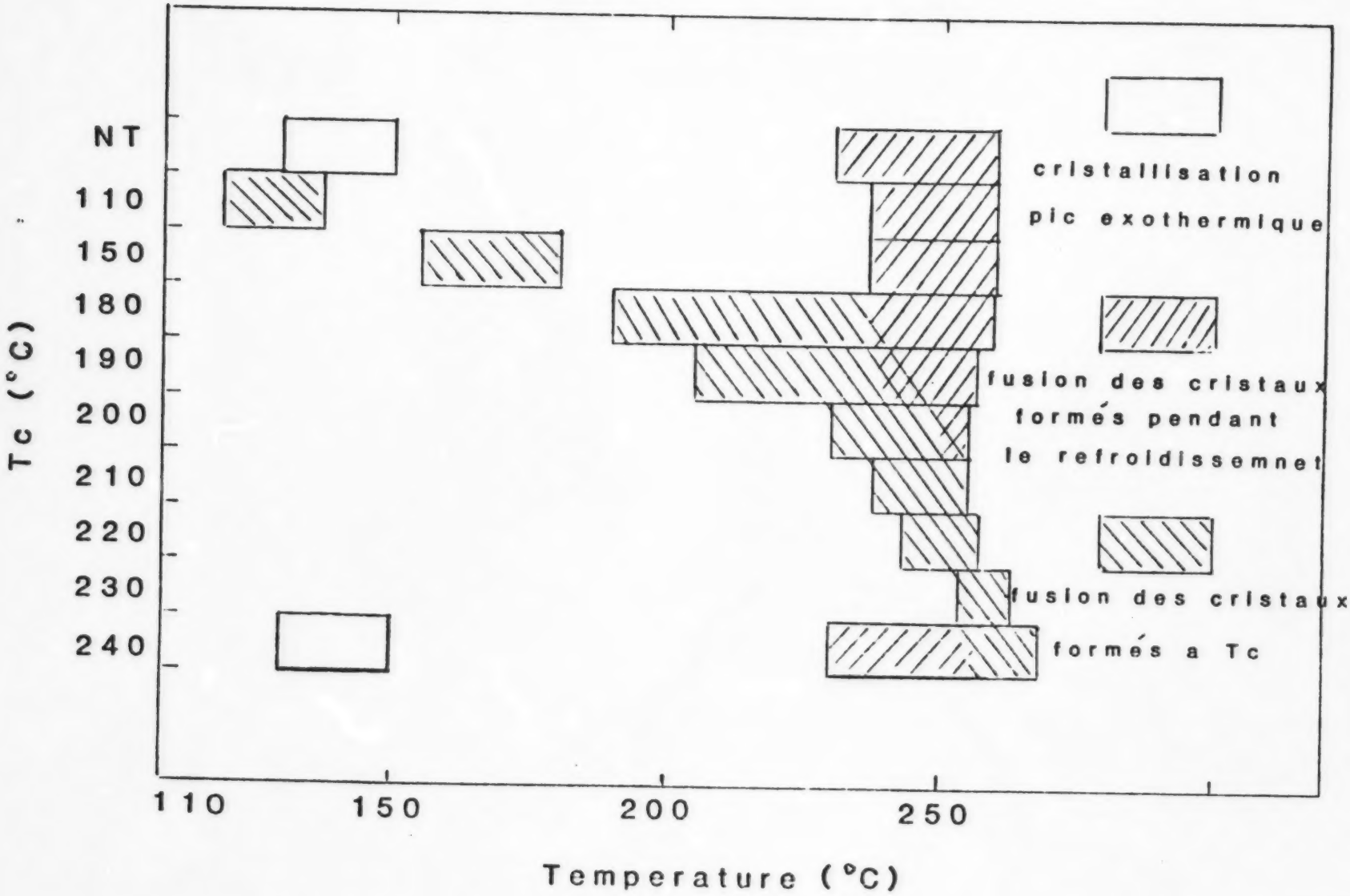

290 °C
$T_m^f$
$T_m^{max}$
$T_m^i$
$T_m = T_c$
$T_c^{max}$
250
200
150
110
110
150
200
250
TEMPERATURE (°C)
Tc (°C)

Fig. 4


NT
110
150
180
190
200
210
220
230
240
Tc (°C)
110
150
200
250
Temperature (°C)
cristallisation
pic exothermique
fusion des cristaux
formés pendant
le refroidissemnet
fusion des cristaux
formés a Tc